mandelöl, nicht von der Blausäure befreit, wird durch Ammoniakflüssigkeit erst nach und nach zäher, aber endlich so fest und hart, daß sich die Verbindung pulvern läßt.

Ueber das Vorkommen des Broms; von Hermbstädt. In verschiedenen Arten von Steinsalz, Blödit und Polyhalit fand sich kein Brom, wohl aber in Meerschwamm und selbst in Schwammsteinen, in erstern als hydrobromsaurer Kalk. Man läßt durch helle Lauge von Schwammkohle Chlorgas streichen, worauf das Brom sich sogleich entwickelt und durch Aether weggenommen werden kann. Die rückständige Lauge enthält Jod, was auf bekannte Weise geschieden werden kann. (Herr Provisor Jonas in Wipperfürth hat ebenfalls, bereits im XXI. Bande S. 45. dieses Archivs, das Vorhandenseyn des Broms in den Meerschwämmen angezeigt. Br.).

Ueber die Harze;

von

Unverdorben.

(Poggendorf's Annalen Bd. XI).

Die Harze theilen sich nach ihrem Verhalten gegen andere Körper in electronegative und in indifferente. Colophon. Die Pinusarten geben verschiedene harzige Ausflüsse, die verschiedenartige Harze enthalten. Der venetianische Terpentin (von Pinus Larix) besteht 1) aus viel leichtflüchtigem ätherischen Oel; 2) aus einem schwerflüchtigen ätherischen Oel, das fest an das Harz gebunden ist und nur durch große Mengen Wasser abdestillirt werden kann und sich leicht verharzt; 3) aus viel Colophon oder Pininsäure (U. belegt mit diesen Namen den reinen harzigen

Hauptbestandtheil des Colophons); 4) ein indifferentes Harz, was in Alkohol, Aether und Oelen löslich, aber nicht mit Kali sich verbindet; 5) etwas Bernsteinsäure; 6) Spuren von Extractivstoff; 7) Spuren eines in Steinöl unlöslichen Harzes. — Canadischer Balsam verhielt sich wesentlich eben so, nur wurde er nicht auf Bernsteinsäure geprüft. — Der gemeine Terpentin von Pinus sylvestris enthält eine geringe Menge Silvinsäure, die in großen wenig gefärbten Nadeln krystallisirt, die aber wohl von der Acide pinique und Acide abiétique Baup's verschieden ist, wenig in Steinöl unlösliches Harz und wenig bittern Extractivstoff. — Pinus sylvestris schwitzt oft völlig verschiedene Produkte aus. Auf einigen Stämmen fand sich ein weißes undurchsichtiges Harz, welches fast gänzlich aus Silvinsäure bestand, mit 8 % Pininsäure, wenig ätherischem Oel und Extractivstoff, und anderes gelblich durchscheinendes, welches umgekehrt aus 90 Pininsäure und nur 9 % Silvinsäure bestand, nebst etwas ätherischem Oel und Extractivstoff und in Terpentinöl unlöslichem Harze. — Harz von Pinus Abies verhielt sich ganz anders. Es enthielt ätherisches Oel, 40 % Pininsäure, 20 % Silvinsäure, 30 % Harz, das in Terpentinöl und Steinöl unlöslich und essigsaures Kupferoxyd zersetzt; Spuren eines in Steinöl sehr schwerlöslichen Harzes; an 15 % eines in Steinöl und in Ammoniak unlöslichen Harzes, welches die alkoholische Auflösung des essigsauren Kupfers nicht zersetzt und 5 % eines Harzes, das sich in Ammoniak und in 500 kochenden Steinöl löst. — Die Colophone des Handels können daher sehr verschieden zusammengesetzt seyn; die meisten, so wie auch das helle Burgundische sind aber fast immer reine Pininsäure, gemengt mit verschiedenen andern Stoffen, um so mehr mit Colopholsäure, je brauner sie sind. Nur in einem hellen französischen Colophon fanden sich an 15 %

Silvinsäure. Wenn man dieses Colophon mit 6 Alkohol von 65 % kalt schüttelt, so bleibt ein Gemisch von Pinin-, Colophol- und Silvinsäure-Alkoholat ungelöst klartig am Boden. Setzt man dieses Gemisch der Luft aus, so krystallisirt die Silvinsäure nach und nach heraus und die Masse erhärtet. In einer großen Menge von Alkohol von 65 % lösen sich die Pinin- und Colopholsäure auf und die krystallinische Silvinsäure bleibt zurück.

Die Harze lassen sich nach ihrer Verwandtschaft zum Ammoniak in folgende Klassen eintheilen: a) Harze, die sich mit Ammoniak leicht verbinden und als Ammoniakharze in Wasser sich auflösen und durch ¼ Minute anhaltendes Sieden nicht gefällt werden, die beim Eindicken der Flüssigkeit sich nur zum Theil zersetzen und oft als basische Harz-Ammoniak-Verbindungen sich pulvrig ablagern; b) Harze, die sich mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur verbinden und das in Alkohol gelöste essigsaure Kupferoxyd zersetzen. Die Ammoniakverbindung zersetzt sich vollkommen durch ¼ Minute langes Sieden. Diese Harze bilden mit dem Ammoniak meist ein in Wasser schwerlösliches Ammoniakharz und zersetzen in der Siedhitze die wäßrige Auflösung des kohlensauren Natrons; c) Harze, die in gewöhnlicher Temperatur mit dem Ammoniak sich nicht verbinden, das essigsaure Kupferoxyd nicht zersetzen, wenn auch das essigsaure Bley und auch meist das kohlensaure Natron zersetzen. Die Harze a und b trennen sich nicht sehr scharf und gehen sehr in einander über.

Pininsäure. Sie gehört zu den Harzen b. Aus ungefärbten Terpentinsorten dargestellt, erscheint sie ungefärbt; im Colophon ist sie durch Schmelzen braun geworden und enthält etwas dunkelbraunes Harz, wovon sie nicht gut zu trennen ist. Will man sie weiß haben, so muß man sie

aus dem weißen Terpentin von Pinus sylvestris darstellen. In einigen Auflösungen verändert sich die Pininsäure an der Luft leicht. Ihre Alkohollösung geht mit der Zeit auf diese Weise in ein Harz über, welches die Eigenschaften der Gattung a besitzt und dem in Terpentinöl unlöslichem Harz der Pinusarten ähnlich ist; zugleich bildet sich etwas eines andern Harzes, das in Alkohol von 60 % löslich, sonst der Pinussäure sehr ähnlich ist. Die Auflösung des pininsauren Kali oder des pininsauren Ammoniaks an der Luft wird in ein gleiches Harz verwandelt. Wenn Pininsäure für sich geschmolzen wird, so wird sie bräunlich, indem sich etwas des in Alkohol schwerlöslichen Harzes bildet. Je länger man erhitzt, desto mehr bildet sich desselben; und wenn man die Pininsäure bis auf ein Viertel ihres ursprünglichen Volums einsieden läßt, so wird sie fast vollkommen in das in Alkohol schwerlösliche Harz verwandelt, welches die Colopholsäure ist. Das käufliche Colophon muß also gemäß seiner Bereitung stets etwas Colopholsäure enthalten, und dunkle Sorten enthalten gegen 10 % davon. Durch ferneres Erhitzen wird die Colopholsäure in ein braunes pulveriges, in Aether, Alkohol und Kali unlösliches Harz und in einem in Aether löslichen braunen pulvrigen Körper verwandelt. Durch Destillation in einer Retorte giebt die Pininsäure Gase und ein Theer, welches gegen Ende durch erzeugte Colopholsäure braun wird. Dieser Theer mit Kalilauge vermischt und mit vielem Wasser destillirt giebt ein schwer- und ein leichtflüchtiges ätherisches Oel. Die rückständige kalische Flüssigkeit mit Phosphorsäure versetzt und destillirt, giebt etwas Essigsäure und Colophonbrandsäure. Ueber die Hälfte der angewandten Pininsäure bleibt in der Retorte zurück, in dem sauren Wasser schwimmend durch etwas Colopholsäure gebräunt. Wird Colophon aber aus einer großen Retorte oder aus einer kupfernen Blase destil-

lirt, so geht kein Theer, sondern ein braungelbes Oel und Wasser über, welches Essigsäure und Colopholbrandsäure enthält. Das Oel giebt dieselben Produkte wie das theerartige Destillat, nur mehr ätherisches Oel und vorzüglich Colopholsäure. Je größer die Retorte ist, um so mehr wird die Pininsäure zersetzt.

Die Auflösung der Pininsäure in Aether wirkt wie eine Säure; schüttelt man sie mit neutralem essigs. Kupferoxyde, so bildet sich nach und nach pininsaures Kupferoxyd, welches sich auflöst; aus kohlensaurem Kupferoxyde wird ebenfalls die Kohlensäure ausgetrieben, aber nicht aus kohlensauren Kalk, ein ähnliches Verhalten wie die geistige Auflösung des Eisessigs, welche den kohlensauren Kalk nicht zersetzt; wenn man aber kohlensauren Kalk in geschmolzene Pininsäure schüttet, oder in eine Auflösung der Pininsäure in Terpentinöl, so entweicht die Kohlensäure und es bildet sich pininsaurer Kalk. Wenn man salzsaures Eisenoxyd mit Pininsäure zusammenschmilzt, so wird die Hälfte des ersten in salzsaures Eisenoxydul verwandelt, die schwarze Masse tritt an Alkohol dieses Salz, so wie die überschüssige Pininsäure ab und hinterläßt das Harzeisenoxyd ungelöst; wird dieses mit Aether behandelt, so zieht derselbe das pininsaure Eisenoxyd daraus und hinterläßt ein anderes Harzeisenoxyd, welches ein besonderes von der Pininsäure verschiedenes Harz enthält, das durch die Oxydation derselben mittelst des Eisenoxydes gebildet wurde.